

30-0167/001

INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ  
AMTLICHE MATERIALPRÜFANSTALT FÜR DAS BAUWESEN  
TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

DIREKTOREN: PROF. DR.-ING. DR. ING. E. h. K. KORDINA · PROF. DR.-ING. F. S. ROSTÁSY

Zur Frage der Chloridbindung  
an Betonoberflächen

von A. Lämmke

BIBLIOTHEK  
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz  
der Technischen Universität Braunschweig  
Beethovenstraße 52  
D-3300 Braunschweig

Die Untersuchungen wurden durch die Finanzierung aus Mitteln  
des Ministers für Landes- und Stadtentwicklung des Landes  
Nordrhein-Westfalen ermöglicht.

[ 1984 ]

## Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Adsorption von Chloriden
  - 2.1 Adsorptionsversuche
  - 2.2 Chloridbindung an Zement und Zementhydrat
3. Chloridbindung an Betonoberflächen
  - 3.1 Herstellung von Probekörpern
  - 3.2 Kalkbehandlung und Untersuchung der Grenzzone
    - 3.2.1 Chloridgehalt des Betons vor Versuchsdurchführung
    - 3.2.2 Kalkbehandlung
    - 3.2.3 Chloridgehalt des Betons nach Kalkbehandlung
    - 3.2.4 Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge im Kalk
  - 3.3 Kalkbehandlung und Untersuchung des Betonquerschnittes
    - 3.3.1 Chloridgehalt des Kalkes
    - 3.3.2 Kalkbehandlung und gebundener Chloridanteil im Kalk
    - 3.3.3 Chloridverteilung im Beton
  - 3.4 Oberflächenbehandlung mit hydratisiertem Zement
    - 3.4.1 Behandlung mit hydratisiertem Zement und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge
    - 3.4.2 Chloridverteilung im Beton vor und nach Oberflächenbehandlung mit Zementhydrat
4. Zusammenfassung
5. Literaturverzeichnis
6. Tabellen und graphische Darstellungen

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Durch Einwirkung von Chloriden auf Stahlbetonbauteile ist in letzter Zeit eine zunehmende Schadenshäufigkeit infolge Korrosion der Bewehrung festzustellen. Bereits vor ca. 25 Jahren traten Schäden durch chloridinduzierte Korrosion verstärkt auf. Damals waren in erster Linie chloridhaltige Erhärtingsbeschleuniger für die Schäden verantwortlich. Ein generelles Verbot dieser Zusatzmittel sowie eine strikte Reglementierung der höchstzulässigen Chloridgehalte in Zementen, Zuschlagstoffen und im Anmachwasser führten zunächst zu einer sicheren Beherrschung des Problems aus betontechnologischer Sicht.

Die nunmehr erneut gehäuft auftretenden Schäden stehen mit nachträglicher Chloridaufnahme des Betons in Beziehung. Während einerseits bei der Betonherstellung streng begrenzte Höchstgehalte an Chloriden beachtet werden müssen, ergeben sich während des Nutzungszustandes teilweise unbeschränkte, sehr hohe Chloridzufuhren. Hauptsächlich treten Chloridanreicherungen im Beton entweder im Falle von Tausalzanwendungen oder durch chloridhaltige Rauchgase nach Bränden mit PVC-Beteiligung auf. Dagegen sind Schäden an Stahlbetonbauten, die dem Meerwasser ausgesetzt sind, bisher nicht in vergleichbarem Umfange beobachtet worden, offenbar weil durch erhöhte Betonüberdeckung und besondere betontechnologische Maßnahmen zur Erzielung eines möglichst dichten Betons der zu erwartenden Beanspruchung von vornherein ausreichend Rechnung getragen wird.

Die Konfrontation mit einer großen Anzahl von Chloridschäden macht es erforderlich, Überlegungen nach geeigneten Untersuchungs- und Sanierungsmaßnahmen anzustellen. Für die Beurteilung des Gefährdungsgrades sind zunächst analytische Methoden erforderlich, die den Chloridgehalt und die Verteilung der Chloride im Beton exakt

zu bestimmen gestatten. In engem Zusammenhang mit den analytischen Verfahren steht die Entnahme- und Probenvorbereitungstechnik. Hierzu hat ein vom Deutschen Ausschuß für Stahlbeton eingesetzter Arbeitskreis eine Richtlinie ausgearbeitet [1]. Für die Beurteilung der Korrosionsgefährdung der Bewehrung sind die Erscheinungsformen der Chloride, ihr Löslichkeitsgrad und der Charakter ihrer chemischen oder physikalisch-adsorptiven Bindung entscheidend. Zu diesen Fragen kann die Arbeit von Richartz [2] als grundlegend gelten.

Mit der Erkenntnis der Verteilung korrosionsfördernder Chloridmengen im Beton ergibt sich die Frage, wie die Korrosionsgefährdung bei betroffenen Bauwerken abgewendet werden kann. Dabei erscheinen Verfahren, Chloride im Beton nachträglich in korrosionschemisch inaktive, unlösliche Bindungsformen zu überführen, nach dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse wenig erfolgversprechend. Als Alternative zum aufwendigen Verfahren des Abtrags chloridhaltiger Betonschichten mit nachfolgender Querschnittsergänzung wurde daher vorgeschlagen, Chloride nachträglich aus Beton zu entfernen. Hierzu sind Verfahren der Wasserbehandlung [3], der Elektroosmose [4] und der Adsorption mit Kalk [5] angewendet worden. Besonders die letztgenannte Kalksanierung wird nach Brandfällen mit Beteiligung chloridhaltiger Rauchgase in größerem Umfange angewendet, ohne daß grundlegende Untersuchungen, die die Wirksamkeit des Verfahrens belegen, bekannt geworden sind. Neuere Überprüfungen der Sanierungsmethode haben Zweifel an ihrer Wirksamkeit aufkommen lassen [6] [7]. Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, Untersuchungen zur Frage der Chloridbindung an Betonoberflächen und Adsorbentien vorzunehmen sowie Versuche zur Wirksamkeit der Kalksanierung an Betonprobekörpern durchzuführen.

Zur Beurteilung der adsorptiven Bindung von Chloriden an Betonoberflächen mußte zunächst das Adsorptionsverhalten für verschiedene Adsorbentien gegenüber Chloriden in wäßriger Lösung untersucht werden. Hierzu wurden Adsorptionskurven aufgestellt, wobei die Unterschiede zwischen physikalisch-adsorptiver Bindung und chemischer Bindung, besonders bei Zementen, zu beachten waren. Anschließend sollten Versuche mit dem Ziel durchgeführt werden, die Änderung der Chloridkonzentration in Oberflächenzonen chloridhaltiger Betone nach Adsorptionsvorgängen zu untersuchen. Dazu wurden Betonprobekörper unter Chloridzugabe hergestellt, an denen die Chloridverteilung im Normalzustand sowie nach Adsorptionsbehandlung festgestellt wurde. Gleichzeitig erfolgte eine Ermittlung der im Adsorptionsmittel gebundenen Chloridmengen. Aus einem Vergleich dieser Untersuchungsergebnisse war eine Aussage über die Wirksamkeit der Oberflächenbehandlung zu erwarten.

## 2. Adsorption von Chloriden

Versuche, Chloride aus Betonoberflächen zu entfernen, beruhen auf der Überlegung, an feinteiligen Stoffen eine adsorptive Bindung herbeizuführen. Die Adsorptionsmittel werden mit einer hinlänglichen Menge Wasser als Transportmedium für gelöste Chloride aufgetragen. Dabei wird erwartet, daß eine Wanderung in das Adsorptionsmittel hinein unter Bindung der gelösten Chloridanteile erfolgt. In wesentlichem Umfang wird dieser Vorgang bei der Kalksanierung brandgeschädigter, chloridhaltiger Betonoberflächen angewendet. Es besteht hierbei die Auffassung, daß durch den Auftrag eines feuchten Kalkbreies eine Bindung der Chloride im Kalk und damit eine Abminderung der Chloridkonzentration in der Grenzschicht des Betons eintritt [5] [8].

Außer Kalkhydrat mit seiner großen inneren Oberfläche kommen als Adsorptionsmittel für Chloride auch andere Substanzen in Betracht, wie z.B. Aktivkohle oder Anionenaustauscher, wobei die letzteren als hoch poröse Systeme mit reaktionsfähigen Gruppierungen eine besonders hohe Bindungskapazität besitzen. Auch Silikatphasen mit hohen inneren Oberflächen sind als adsorptive Medien für Chloride möglich. Sowohl von Zementen wie in noch höherem Maße von den entsprechenden Hydraten sind adsorptive Wirkungen auf Chloride zu erwarten.

Bei einem Versuch, Chloride durch Adsorptionsmittel aus Beton zu binden, steht das Adsorptionsverhalten der aufgetragenen Adsorptionsmittel mit dem des hydratisierten Zementes in Konkurrenz, worauf die folgenden Ausführungen Bezug nehmen:

Die Adsorption wird definiert als eine Konzentrationsänderung, meist Konzentrationszunahme, eines Stoffes an der Oberfläche eines anderen. Die Kräfte an der Oberfläche, die für die Bindung verantwortlich sind, sind Valenzreste an der Außenfläche und den Kanten des Adsorptionsmittels. Betrachtet man einen Feststoff, so sind die Atome im Inneren allseits von anderen Atomen umgeben. Die Bindungswerten im Inneren sind abgesättigt. An der Oberfläche und an den Kanten des Feststoffes liegt eine entsprechende Absättigung der elektrostatischen Bindungskräfte nicht vor, wodurch in diesem Bereich ein elektrostatisches Ungleichgewicht entsteht. Entsprechend können in diesem Bereich Bindungen durch Van der Waals'sche Kräfte erfolgen. Die Adsorption beruht im wesentlichen auf dieser Ursache.

Bei Adsorption aus wäßrigen Lösungen, wie im Falle der Chloride aus der Porenlösung des Betons, ist grundsätzlich zu beachten, daß je nach Art des Adsorptionsmittels nicht nur das Chloridion, sondern auch Wassermoleküle infolge ihrer Dipolmomente adsorbiert werden können. In Sonderfällen wird das Lösungsmittel stärker adsorbiert als der gelöste Stoff. In solchen Fällen spricht man von negativer Adsorption.

Für die Adsorption sind in erster Linie elektrostatische Gesetzmäßigkeiten maßgebend. Eine wesentliche Rolle spielen weiterhin geometrische Zusammenhänge, bedingt durch Ionen- und Molekülradien.

Die hier für reine Lösungen erörterten Zusammenhänge werden im Beton wesentlich komplizierter, weil in der Porenlösung ein Gemisch verschiedener Ionen, ausgehend von Verbindungen mit stark unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt, vorliegt. Welche Adsorptionsverhältnisse unter diesen Umständen zu erwarten sind, ist aus Versuchen mit reinen Lösungen nicht ohne weiteres abzuleiten. Die zunächst in reinen Lösungen erzielten Ergebnisse müssen durch Versuche ergänzt werden, die sich unmittelbar auf die Porenlösung des Betons beziehen.

Adsorptionsvorgänge lassen sich in ihrem Ablauf durch eine Gesetzmäßigkeit beschreiben, die als Freundlichsche Adsorptionsgleichung bekannt ist [9]. Hiernach steht die adsorbierte Menge eines Stoffes in einer einfachen Beziehung zur Konzentration des adsorbierten Stoffes. Sofern bei konstanter Temperatur und bei konstantem Volumen gearbeitet wird, gilt folgende Beziehung:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n$$

x = Masse des Adsorbierten

m = Masse des Adsorbens

c = Konzentration des adsorbierten Stoffes  
im Gleichgewichtszustand in Lösung  $c = a - x$

a = Ausgangskonzentration des adsorbierten Stoffes

k = Konstante, abhängig vom Adsorbens

n = Konstante, abhängig vom adsorbierten Stoff

Die adsorbierte Menge im Verhältnis zur Masse des angewendeten Adsorptionsmittels ist nach Erreichen des Verteilungsgleichgewichtes der in Lösung befindlichen nichtadsorbierten Menge pro-

portional. Es gehen zwei Konstanten in die Gleichung ein, die vom Adsorbens und vom adsorbierten Stoff abhängig sind. Mit Anwendung der Freundlichschen Adsorptions-Isotherme kann die adsorptiv gebundene Menge direkt ermittelt werden. Eine Beurteilung von Adsorptionsvorgängen ist damit möglich.

## 2.1 Adsorptionsversuche

Zur vergleichenden Untersuchung verschiedener Adsorptionsmittel wurden Adsorptionsversuche durchgeführt. Hierzu wurden zunächst Natriumchloridlösungen abgestufter Konzentration im Bereich von 1,0 n bis 0,025 n hergestellt. Der Gehalt dieser Lösungen wurde vor Versuchsbeginn durch potentiometrische Titration des Chloridanteils mit Silbernitratlösung ermittelt. Jeweils 100 ml Lösung wurden mit abgewogenen Mengen Adsorptionsmittel versetzt und bei 20 °C 30 Minuten lang unter Umschwenken zur Reaktion gebracht. Als Adsorptionsmittel dienten Anionenaustauscher (Permutit), Aktivkohle und Calciumhydroxid gefällt p.A.. Die Menge des tatsächlich angewendeten Ionenaustauschers wurde nach Bestimmung des durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehaltes einer Teilprobe als wasserfreie Substanz berechnet. Nach 30minütiger Einwirkungsdauer war die Einstellung des Gleichgewichtszustandes der Adsorption zu erwarten. Die Proben wurden filtriert, in Teilen des Filtrates wurde der Chloridgehalt erneut bestimmt und aus diesen Werten die adsorbierte Menge berechnet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 angegeben und in Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt.

Die Adsorptionsversuche zeigen, daß eine nennenswerte Chloridbindung nur bei dem Anionenaustauscher (Permutit) festzustellen ist. Hier erfüllt der Adsorptionsvorgang die von Freundlich aufgestellte Gesetzmäßigkeit. Aktivkohle, die häufig als gutes Adsorptionsmittel für organische Substanzen gewählt wird, zeigt nur eine sehr geringe adsorptive Bindung von Chloriden aus wäß-



riger Lösung. Dies ist offenbar auf eine Beteiligung der Dipolmoleküle des Lösungsmittels zurückzuführen, wodurch die Adsorptionsfähigkeit für Chloridionen eingeschränkt wird. Auch Calciumhydroxid zeigt nur ein geringes Bindungsvermögen gegenüber Chloriden, wobei der Verlauf der Adsorptions-Isotherme auch dem Freundlichschen Gesetz folgt.

Bei einem Versuch, Chloride durch Adsorption aus Zementoberflächen zu entfernen, muß auch das Bindungsvermögen der Zemente selbst in die Beurteilung einbezogen werden. An Zementen sind Adsorptionsmessungen der durchgeführten Art nicht realistisch, weil die Adsorptionsvorgänge von chemischen Bindungsreaktionen überlagert werden. Dabei sind Unterschiede zu erwarten, je nachdem ob es sich um unhydratisierten oder um hydratisierten Zementstein handelt. Zur Frage der Chloridbindung an Zement wurden daher gesonderte Untersuchungen angestellt.

## 2.2 Chloridbindung an Zement und Zementhydrat

Das Bindungsvermögen der Zemente gegenüber Chloriden wird im wesentlichen durch chemische Reaktion mit den Aluminatphasen unter Bildung von Friedelschem Salz herbeigeführt. Daneben ist die adsorptive Bindung der Chloride von untergeordneter Bedeutung [2]. Die Bildung des Friedelschen Salzes aus Aluminatphasen und Chloriden steht in Konkurrenz mit der Bildung von ettringitähnlichen Phasen aus Aluminaten und Sulfaten. Die Bindungskapazität eines Zementes für Chloride ist damit nicht allein durch den  $C_3A$ -Gehalt zu beschreiben. Vielmehr ergibt sie sich aus dem Verhältnis von Aluminaten, Sulfaten und Chloriden in der wäßrigen Phase. Die Frage, inwieweit auch Aluminatferrite an der Chloridbindung teilnehmen können, wird in der Literatur unterschiedlich beurteilt [2] [10]. Auch die Frage, ob Chloridbindung nur durch Zemente während des Hydratationsverlaufes möglich ist oder ob auch Zementhydrate in der Lage sind, Chloride zu binden, ist ungeklärt.

Um im Hinblick auf die gestellte Aufgabe zumindest eine teilweise Klärung dieser Fragen herbeizuführen, wurden Versuche zur Frage der Chloridbindung an Portlandzementen und deren Hydraten durchgeführt. Hierzu dienten drei verschiedene Portlandzemente, darunter ein Weißzement und ein  $C_3A$ -freier Spezialzement HS. Die analytische Zusammensetzung der verwendeten Zemente ist in Tabelle 2 angegeben. In Tabelle 3 ist die nach Bogue errechnete Klinkerzusammensetzung der Zemente dargestellt.

Von diesen Zementproben wurden Teile in abgeschlossenen Gefäßen mit Wasserüberschuß drei Monate hydratisiert. Der hydratisierte Zementstein wurde anschließend getrocknet und auf vollständigen Durchgang durch das Sieb 0,09 mm gemahlen. Von den Zementen und gemahlenen hydratisierten Proben wurden jeweils 80 g mit 100 ml 0,1 n Natriumchloridlösung versetzt, deren genauer Gehalt zuvor durch potentiometrische Titration bestimmt wurde. Die Proben wurden während des Reaktionszeitraumes ständig gedreht, um eine Verfestigung zu unterbinden. Nach beendeter Reaktion wurde die wäßrige Phase abfiltriert und der Chloridgehalt erneut darin bestimmt. Aus der Differenz gegenüber der zugegebenen Chloridmenge war die gebundene Chloridmenge zu ermitteln. Die Versuche wurden über Zeiträume von 1, 2, 3, 4, 7 und 30 Tagen durchgeführt. Die hierbei gebundenen Chloridmengen der unterschiedlichen Zemente und deren Hydratationsprodukte sind in Tabelle 4 angegeben und in Abb. 3 graphisch dargestellt.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß im Beobachtungszeitraum eine deutliche Bindung der Chloride an den Zementen festzustellen ist. Dabei zeigt der  $C_3A$ -reiche Weißzement bereits im frühen Alter bis zu 7 Tagen eine hohe Bindung, die sich bis zu 30 Tagen nur wenig steigert, insgesamt dem in der Literatur beschriebenen Wert von 0,4 % sehr nahekommt. Der  $C_3A$ -freie HS-Zement zeigt anfänglich eine sehr viel langsamer einsetzende Bindung, die bis zum Alter von 30 Tagen noch erheblich zunimmt. Zwar wird in diesem

Alter die vom Weißzement insgesamt gebundene Chloridmenge nicht erreicht, jedoch läßt der Kurvenverlauf erwarten, daß ein noch weiterer Anstieg bei der Chloridbindung bei längeren Reaktionszeiträumen eintreten wird. Der normale Portlandzement nimmt zwischen diesen beiden Sonderzementen eine Mittelstellung ein.

Die zugehörigen Hydrate der drei Zemente zeigen ebenfalls ein deutliches Chloridbindungsvermögen, das insgesamt während des Untersuchungszeitraumes zu geringeren gebundenen Chloridmengen führt als bei den unhydratisierten Ausgangszementen. Auffällig ist, daß beim  $C_3A$ -freien Spezialzement das hydratisierte Material im frühen Alter bis zu 7 Tagen höhere Mengen an Chlorid bindet als der nichthydratisierte Zement. Da eine unmittelbare Reaktion der Chloride mit reinen Aluminatphasen hier nicht möglich ist, wirkt sich offenbar die adsorptive Bindung an der hohen inneren Oberfläche des hydratisierten Zementes deutlich erkennbar aus.

Hinsichtlich der Möglichkeit, Chloride aus Betonoberflächen durch Bindung zu entfernen, zeigen die Untersuchungsergebnisse, daß angesichts der erheblichen Bindungskapazität der Zemente eine Oberflächenbehandlung mit Kalken, die nur in wesentlich geringerem Maße Chloride zu binden vermögen, geringe Erfolgsaussichten zu haben scheint. Es ist daher zu überlegen, ob gegebenenfalls durch Anwendung aluminatreicher Zementhydrate eine stärkere Bindung von Chloriden an Betonoberflächen erreicht werden kann. Hierauf wird später eingegangen.

Die Versuchsergebnisse zeigen außerdem, daß auch hydratisierte Zementphasen in der Lage sind, in ähnlicher Weise Chloride zu binden wie Zemente im Erhärtungsstadium. Dies ist für den Praxisfall von erheblicher Bedeutung, weil im Nutzungszustand die Einwirkung der Chloride immer erst nach weitgehend abgeschlossener Hydratation erfolgt. Bisher bestand Unsicherheit darüber, ob die an nichthydratisierten Zementen während des Hydratationsablaufes

beobachteten Chloridbindungen auch auf Betone, deren Zementanteil weitgehend hydratisiert ist, - zumindest mit begrenzter Bindungsfähigkeit - übertragen werden können.

### 3. Chloridbindung an Betonoberflächen

Für Versuche, Chloride durch adsorptive Bindung aus Betonoberflächen zu entfernen und die Wirksamkeit der Kalksanierung zu überprüfen, wurden Betonkörper mit definiertem Chloridgehalt hergestellt. Da die Kalksanierung nach Angabe ihrer Befürworter hauptsächlich bei porösen Betonen wirksam sein soll, wurde eine Betonmischung mit hohem Wasser-Zement-Wert gewählt.

#### 3.1 Herstellung von Probekörpern

Für die Untersuchungen wurden Probekörper in den Abmessungen 10 x 15 x 70 cm<sup>3</sup> entsprechend Biegebalken nach DIN 1048 hergestellt. Der Beton hatte folgende Zusammensetzung:

Portlandzement PZ 35 F	300 kg
Zuschlag Vienenburg	
0/2      2/8      8/16	1920 kg
50 %    40 %    10 %	
Wasser	237 kg

Für jeweils 5 Balken wurden folgende Teilmengen angewendet:

Zement	22,50 kg	
Zuschlag	144,00 kg	
Wasser	17,78 kg	
Natriumchlorid	225 g = 1 %	(
	450 g = 2 %	(
	900 g = 4 %	(
	1800 g = 8 %	(
		) NaCl des Zementgewichtes

Die Eigenfeuchtigkeit der Zuschlagstoffe wurde bestimmt und auf den Wasseranteil angerechnet. Die Chloridgehalte wurden in Teilen des Anmachwassers gelöst zugesetzt.

Das Ausbreitmaß des Frischbetons betrug durchschnittlich 37 - 38 cm, das Verdichtungsmaß 4,1 - 4,5 cm.

Die Proben wurden in Stahlschalungen hergestellt, auf dem Rütteltisch verdichtet, mit feuchten Säcken abgedeckt und nach 24 Stunden entformt. Die entformten Probekörper wurden 28 Tage in Plastiksäcken feucht gelagert, dann auf Lagerhölzern gestapelt und in Raumlufte ausgetrocknet. Im Verlauf der Austrocknung war mit dem Feuchtigkeitstransport der wasserreichen Mischung eine Chloridanreicherung an der Oberfläche zu erwarten. Hierdurch sollte eine Annäherung an Praxisverhältnisse bei der Chlorideindringung von außen angestrebt werden.

Die Porosität des getrockneten Festbetons wurde in Anlehnung an DIN 52 102 bestimmt. Sie betrug 20 - 21 Vol.-%. Die Feuchtigkeit des Betons nach Beendigung der Lagerung betrug im Mittel rd. 4 M.-%.

### 3.2 Kalkbehandlung und Untersuchung der Grenzwerte

#### 3.2.1 Chloridgehalt des Betons vor Versuchsdurchführung

Die Probekörper lagerten 3 Monate bis zum Beginn der Untersuchungen in trockener Raumlufte. Dann erfolgte jeweils auf der Hälfte einer Probekörperoberfläche die Bestimmung des Chloridgehaltes in unterschiedlichen Tiefen. Hierzu wurden mit einer Schlagbohrmaschine mit Anschlag in abgestuften Tiefen von jeweils 0,5 cm bis zu einer Gesamttiefe von 3 cm Proben entnommen und potentiometrisch auf Chloridgehalt untersucht. Gleichzeitig wurde der rechnerische Chloridgehalt, bezogen auf die Stoffmenge der Probekörper, ermittelt.

In Tabelle 5 sind die errechneten Chloridgehalte für drei unterschiedliche Probekörper den ermittelten Chloridgehalten gegenübergestellt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich das Konzentrationsgefälle im Beton. Der rechnerische Chloridgehalt findet sich in guter Näherung in einer Tiefe von 1 - 2 cm. In der äußeren Betonzone ist der tatsächliche Chloridgehalt wesentlich höher als die durchschnittliche rechnerische Menge. In Tiefen > 2 cm liegt der Chloridgehalt entsprechend der Umverteilung niedriger als im Durchschnitt.

### 3.2.2 Kalkbehandlung

Zur Kalkbehandlung der Teilflächen an den Probekörpern, bei denen zuvor auf der Hälfte einer Oberfläche die Chloridverteilung bestimmt worden war, wurde handelsübliches Weißkalkhydrat verwendet. Zunächst wurde der Chloridgehalt des verwendeten Kalkes bestimmt zu 0,0076 M.-%. Dieser Wert wurde als Blindwert berücksichtigt. Aus dem Kalk wurde mit destilliertem Wasser, um etwaige Chloridzufuhr zu vermeiden, im Gewichtsverhältnis Kalkhydrat : Wasser = 1 : 1 ein Brei hergestellt und 6 - 8 mm dick auf die Probefläche aufgetragen. Zur Verhinderung einer vorzeitigen Austrocknung wurde für 8 Stunden mit Plastikfolie abgedeckt und dann 16 Stunden offen austrocknen gelassen. Nach dieser Zeit war der Kalkauftrag weitgehend trocken und konnte leicht abgestoßen werden. Die Kalkbehandlung wurde fünfmal durchgeführt. Der für jeden Auftrag verwendete Kalk wurde nach Versuchsende quantitativ gesammelt, bei 105 °C bis zur Gewichtsbeständigkeit getrocknet und für weitere Untersuchungen aufbewahrt.

### 3.2.3 Chloridgehalt des Betons nach Kalkbehandlung

Nach Abschluß der Kalkbehandlung wurde der behandelte Betonbereich in gleicher Weise wie der unbehandelte Beton auf Chloridverteilung untersucht. Hierzu wurden wiederum in 0,5 cm Abstu-

fungen Proben mit einem Schlagbohrer entnommen und ihr Chloridgehalt potentiometrisch bestimmt. In Tabelle 6 sind diese Untersuchungsergebnisse angegeben und zum Vergleich den Chloridgehalten vor der Kalkbehandlung gegenübergestellt. Abb. 4, 5 und 6 geben eine graphische Darstellung der Ergebnisse.

Aus Tabelle 6 ergibt sich eine deutliche Chloridabminderung in den äußeren Zonen bis etwa 2 cm Tiefe. In größeren Tiefen ist besonders bei den chloridreichen Proben keine Abnahme gegenüber dem unbehandelten Zustand festzustellen. Vielmehr zeigt sich in 2,5 - 3 cm Tiefe bei den Balken 2 % und 4 % NaCl eine geringfügige Zunahme des Chloridgehaltes.

Die in Tabelle 6 ausgedrückten Differenzen im Chloridgehalt vor und nach der Kalkbehandlung wurden auf absolute Massen, bezogen auf den Beton einer jeweils 0,5 cm dicken Schicht, umgerechnet. In Tabelle 7 sind diese Chloridmengen einzeln dargestellt und als Summe angegeben. Es zeigt sich, daß der prozentualen Abminderung der Chloridkonzentration im Beton absolute Chloridmengen, bezogen auf die Probefläche, in einer Größenordnung von 1 - 4 g entsprechen. Wenn diese Mengen von Kalk gebunden wurden, müssen sie im Kalk wiedergefunden werden.

#### 3.2.4 Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge im Kalk

An den nach der Behandlung gesammelten Kalkproben wurde der Chloridgehalt potentiometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 angegeben.

Aus der Kenntnis der für jeden Arbeitsgang angewendeten Kalkmenge konnten aus den prozentualen Chloridgehalten die absoluten Massen des gebundenen Chlorids bezogen auf die gesamte behandelte Probefläche berechnet werden. Diese Werte finden sich in Tabelle 9. Es zeigt sich, daß die insgesamt vom Kalk aufgenommenen Chloridmengen sehr gering sind.

In Tabelle 10, die aus Tabelle 7 und Tabelle 9 zum Vergleich zusammengestellt ist, sind die Abminderungen des Chloridgehaltes im Beton, wie sie sich aus der schichtweisen Analyse des behandelten und unbehandelten Betons ergeben haben, den im Kalk aufgenommenen Chloridmengen gegenübergestellt.

Man erkennt aus Tabelle 10 ganz deutlich, daß die Abnahme des Chloridgehaltes in den äußeren Betonzonen nach der Kalkbehandlung nicht durch eine Bindung des Chlorids im Kalk erfolgt sein kann. Für die Verringerung der Chloridkonzentration in den äußeren Betonzonen kann daher nur ein Transport der Chloride im Beton maßgeblich sein.

Die zunächst auf eine Betontiefe von 3 cm ausgelegten Untersuchungen, die in Abstimmung mit der üblichen Betondeckung ausgelegt waren, lassen nur andeutungsweise die Erhöhung der Chloridkonzentration in Tiefen zwischen 2 und 3 cm erkennen. Die Versuche mußten daher auf den gesamten Betonquerschnitt ausgedehnt werden.

### 3.3 Kalkbehandlung und Untersuchung des Betonquerschnittes

Unter Abschnitt 3.2 wurden Versuche beschrieben, die den Einfluß von Kalkbreibehandlungen auf den Chloridgehalt von Laborbetonen in den äußeren 3 cm betrafen. Zur Fortführung der Versuche, besonders zur Beurteilung der Wirkung der Kalkbehandlung in größeren Betontiefen, standen weitere gleichartige Probekörper zur Verfügung. Diese Probekörper waren gemeinsam in einer Serie aus einer Betonmischung mit definierter Chloridzugabe über das Anmachwasser hergestellt worden. Die in Abschnitt 3.1 beschriebenen Betoneigenschaften gelten auch für die folgende Versuchsserie.



Bei der zweiten Versuchsserie wurde die Kalkbreibehandlung analog der ersten Versuchsreihe ausgeführt. Allerdings stand dafür Kalk aus einer anderen Lieferung zur Verfügung, der auch einen abweichenden Chloridgehalt zeigte. Diese Tatsache wurde bei der Auswertung der Analyseergebnisse berücksichtigt. Die Verwendung von Kalk aus unterschiedlichen Lieferungen für die Versuche entspricht den Gegebenheiten der Praxis bei der Kalksanierung und gestattet, auch noch mögliche unbekannte Einflußgrößen auf die Wirksamkeit des Verfahrens, die in unterschiedlichen adsorptiven Eigenschaften verschiedener Kalke begründet sein mögen, zu erfassen.

Die Untersuchung des Betons nach der Kalkbehandlung wurde hinsichtlich der Probenahme gegenüber der ersten Versuchsreihe abgewandelt. In der ersten Versuchsreihe erfolgte die Entnahme mit einer Schlagbohrmaschine in Tiefenabstufungen von jeweils 5 mm bis zu einer Gesamttiefe von 3 cm. Für die nun vorgesehene Untersuchung auch in größeren Tiefen war diese Entnahmetechnik weniger geeignet, weil mit zunehmender Tiefe der Bohrung die Gefahr einer Absprengung von Betonteilen in oberen Randbereichen zunimmt und so eine Verfälschung der Probenzusammensetzung eintritt. Deshalb wurden die Balken trocken in Scheiben gesägt und anschließend ebenso in einzelne Schichten aufgetrennt. Hierdurch ergibt sich gegenüber der Bohrmehlentnahme eine Vereinheitlichung des Probenmaterials über den gesamten Betonquerschnitt unter Verzicht auf eine Differenzierung der Aussage über den Chloridgehalt in begrenzten Teilbereichen.

### 3.3.1 Chloridgehalt des Kalkes

Der Gesamtchloridgehalt des Kalkes wurde nach Lösen in Salpetersäure bestimmt zu 0,0101 M.-%.

Um das Verhalten dieses Chloridanteils bei der Durchführung der Kalkbehandlung beurteilen zu können, wurden 100 g Kalk mit 100 ml Wasser angeteigt. Der Wasseranteil wurde abgesaugt und der lösliche Chloridanteil in Teilproben des Wassers bestimmt. Der Rest des Kalkes wurde getrocknet und nach Lösen in Salpetersäure auf verbliebene Chloridanteile geprüft. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

löslicher Anteil	0,0032	M.-% Cl
ungelöster Anteil	0,0061	M.-% Cl

Es zeigt sich, daß der Chloridgehalt des Kalkes von insgesamt ca. 0,01 % im begrenzten Wasseranteil des Kalkbreis zu einem Drittel löslich ist. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Oberflächenbehandlung des Betons mit Kalkbrei bedeutet dies, daß bei der gewählten Versuchsmenge von 200 g Kalk mit jedem Auftrag dem Beton eine lösliche Chloridmenge von ca. 6 mg, bei fünf Aufträgen mithin von ca. 30 mg Cl, angeboten wird.

### 3.3.2 Kalkbehandlung und gebundener Chloridanteil im Kalk

Die Kalkbehandlung erfolgte mit Brei im Verhältnis Kalk : Wasser von 1 : 1 wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Ebenso wurde der Kalk nach 24stündiger Einwirkung entfernt, getrocknet und für die fünf Arbeitsgänge getrennt auf Chloridaufnahme untersucht. Der Chloridgehalt des Kalkes wurde als Blindwert berücksichtigt.

In Tabelle 11 sind die angewendeten Kalkmengen für die einzelnen Arbeitsgänge angegeben.

Die insgesamt aufgenommenen Chloridmengen, auf die Gesamtmenge des getrockneten Kalkes bezogen, sind für die fünf Arbeitsgänge in Tabelle 12 dargestellt.

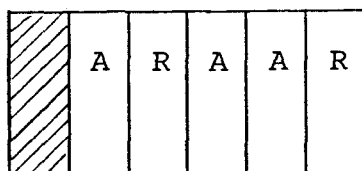
Aus Tabelle 11 und 12 erfolgte eine Berechnung der insgesamt in allen fünf Behandlungsgängen aufgenommenen absoluten Chloridmengen, ausgedrückt in g. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Ergebnisse in Tabelle 13 zeigen hinsichtlich der gebundenen Chloridmengen gleiche Größenordnung wie die Ergebnisse der vorausgegangenen Versuche. Die insgesamt gebundene Chloridmenge ist sehr klein und reicht nicht aus, eine nennenswerte Abminderung des Chloridgehaltes im Beton zu bewirken.

Aus Tabelle 12 und 13 geht auch hervor, daß nach einer anfänglichen geringen Chloridaufnahme durch den Kalk bei Weiterführung der Versuche der lösliche Chloridanteil des Kalkes an den Beton abgegeben wird. Dies ist bei den chloridärmeren Proben 1 und 2 % NaCl bereits nach drei Arbeitsgängen der Fall. Bei der Probe mit 4 % NaCl beginnt dieser Vorgang erst nach vier Aufträgen.

### 3.3.3 Chloridverteilung im Beton

Zur Bestimmung der Chloridverteilung im Beton über den gesamten Querschnitt vor und nach Durchführung der Kalkbehandlung wurde die Probe durch einen trockenen Sägeschnitt in eine behandelte und eine unbehandelte Hälfte getrennt. Beide Probepartien wurden trocken in sechs streifenförmige Teilproben zersägt, die entsprechend der folgenden Skizze zur Analyse und zur Bestimmung der Rohdichte dienten. Das schraffiert dargestellte Endstück wurde nicht verwendet.



A = Analyse

R = Rohdichte

Die zur Analyse ausgewählten Teilstücke wurden parallel zur Auftragsrichtung des Kalkbreis schichtweise trocken in Scheiben gesägt. Es konnten acht Schnitte im Abstand von je 11 mm durchgeführt werden. Dadurch wurden neun Scheiben erhalten, die durch den Schnittverlust etwa 9 mm dick waren. Die aus den einzelnen Teilprobekörpern stammenden Scheiben wurden sinngemäß nach der Betontiefe zu Gesamtproben vereinigt, zerkleinert und getrocknet. An diesem Probematerial erfolgte die potentiometrische Chloridbestimmung nach Aufschluß mit Salpetersäure.

Für die unbehandelten Probefälften ist die Chloridverteilung über den gesamten Betonquerschnitt in Tabelle 14 angegeben. Die zugehörige Chloridverteilung nach fünfmaliger Kalkbehandlung ist in Tabelle 15 dargestellt.

Ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 14 und 15 zeigt eine Abminderung des Chloridgehaltes in der Zone 0 - 1,1 cm sowie eine Erhöhung in den folgenden Schichten. Entsprechend der sehr niedrigen Chloridmenge, die vom Kalk aufgenommen werden kann, ist der Gesamtchloridgehalt im Beton nicht erniedrigt, sondern nur umverteilt worden.

Die Ergebnisse aus den Tabellen 14 und 15 sind in den Abbildungen 7, 8 und 9 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß bei Probe 4, die den höchsten Chloridgehalt besitzt, auch der höchste Grad der Umverteilung der Chloride durch die Kalkbehandlung eingetreten ist. In der äußeren Zone von 0 - 11 mm Tiefe ist ein deutlicher Unterschied im Chloridgehalt zwischen behandeltem und unbehandeltem Beton festzustellen. In diesem Bereich wurde durch fünfmalige Kalkbehandlung der ursprüngliche Chloridgehalt auf nahezu  $\frac{1}{3}$  abgesenkt. In größeren Tiefen zeigt sich dagegen eine auffällige Erhöhung des Chloridgehaltes der kalkbehandelten Proben gegenüber dem ursprünglichen Beton.

Die Divergenz der beiden Konzentrationskurven läßt einen quantitativen Bezug in der Weise erkennen, daß die Abminderung des Chloridgehaltes in der Außenzone der Zunahme im Inneren der Fläche nach in der graphischen Darstellung in etwa entspricht. Diese Tatsache wird auch durch die Feststellung unterstützt, daß die absoluten Mengen der Chloridaufnahme durch den Kalk im Vergleich zur Gesamtmenge im Beton äußerst gering sind.

Die Abbildungen 7, 8 und 9 zeigen weiterhin, daß das Eindringen der Chloride nach Kalkbehandlung sich auf größere Betontiefen erstreckt als üblicherweise erwartet werden konnte. Bei Probe 4 ist bis zu einer Tiefe von etwa 75 mm der Effekt der Umverteilung deutlich sichtbar. Bei der chloridärmeren Probe 2 erstreckt sich dieser Bereich immerhin noch bis in 55 mm Betontiefe, und bei Probe 1 zeigt sich diese Wirkung bis zu 30 mm.

Maßgeblich für diese tiefe Eindringung der Chloride in den Beton ist nicht nur die hohe Porosität der gewählten Betonmischung, sondern auch die geringe Eigenfeuchtigkeit des Betons und die Einwirkungsdauer im abgedeckten Zustand. Diese Versuchsbedingungen entsprechen aber den Angaben über die Durchführung der Kalksanierung [5]; offenbar weil unter diesen Umständen die auffälligsten Chloridabminderungen in der Betonoberfläche festgestellt wurden. Daß damit zugleich eine besonders tiefe Einwanderung der Chloride in den Beton erreicht wurde, ist offenbar bisher bei der Beurteilung der Kalksanierung nicht aufmerksam genug verfolgt worden.

### 3.4 Oberflächenbehandlung mit hydratisiertem Zement

Nachdem in den vorausgegangenen Versuchen die unzureichende Wirkung des Kalkauftrages zur Entfernung von Chloriden aus Beton festgestellt worden war, sollte versucht werden, durch Verwendung von vermahlenem hydratisiertem Portlandzement eine Verbesserung

der adsorptiven Bindung zu erreichen. Hierzu wurde ein aluminatreicher Portlandzement verwendet, der bei vorausgegangenen Versuchen in Form seines Hydrates die höchste Bindungskapazität für Chloride gezeigt hatte. Für die Versuche standen gleichartig hergestellte Probekörper zur Verfügung, deren Chloridgehalt allerdings höher als bei den vorausgegangenen Versuchen lag. Dem Beton war 8 % Natriumchlorid bezogen auf den Zementanteil über das Anmachwasser zugefügt worden. Die vorhergegangenen Versuche ließen eine wesentliche Bedeutung des Feuchtigkeitstransportes im Beton erwarten. Um eine Wasserabgabe aus dem Adsorptionsmittelauftrag über die Seitenflächen des Betonprobekörpers zu verhindern, wurden diese durch eine zweimalige Epoxidharzbehandlung abgedichtet. Im übrigen wurden die Versuche gleichartig wie unter Abschnitt 3.3 beschrieben durchgeführt.

#### 3.4.1 Behandlung mit hydratisiertem Zement und Bestimmung der aufgenommenen Chloridmenge

Der durch Abdichten der Seitenfläche vorbehandelte Probekörper wurde wiederum fünfmal durch Auftrag eines Gemisches aus hydratisiertem Weißzement und Wasser beschichtet. Abweichend zur Kalkbehandlung mußte das Verhältnis aus Zement und Wasser geändert werden, um eine geeignete Konsistenz des Breies zu erhalten. Für jeden Auftrag wurde ein Gemisch aus 220 g Zementhydrat und 140 g Wasser verwendet. Die Einwirkungsdauer betrug wiederum 24 Stunden, wobei während der ersten acht Stunden ein Verdunstungsschutz durch eine Folie bewirkt wurde. Die aufgetragenen Zementhydratschichten wurden in der beschriebenen Weise gesammelt, getrocknet und analysiert, wobei unter Berücksichtigung der Chloridgehalte des Zements die in jedem Teilauftrag gebundenen Chloridmengen sowie die Summe der insgesamt aufgenommenen Chloride ermittelt wurden. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 16 angegeben. Hierbei zeigt sich, daß gegenüber der Kalkbehandlung keine erhöhte Chloridaufnahme erreicht werden konnte, die im Vergleich zum gesamten Chloridgehalt des Betons zur deutlichen Senkung der Gesamtkonzentration führen konnte.

#### 3.4.2 Chloridverteilung im Beton vor und nach Oberflächenbehandlung mit Zementhydrat

Nach Durchführung der Oberflächenbehandlung mit Portlandzementhydrat wurde der Beton in der beschriebenen Weise trocken in Teilproben zersägt, die zur Bestimmung der Chloridverteilung vor und nach Oberflächenbehandlung dienten. Die Ergebnisse der Chloridbestimmungen sind in Tabelle 17 angegeben und in Abb. 10 graphisch dargestellt.

Auch bei der Anwendung von Portlandzementhydrat mit hohem Aluminatgehalt, das gegenüber Kalk ein erhöhtes Bindungsvermögen für Chloride besitzt, konnte durch die Oberflächenbehandlung nur eine äußerst geringe Chloridbindung erzielt werden. Dagegen trat wiederum eine Umverteilung der Chloride im Beton ein. In der äußeren Zone bis 1 cm Tiefe war eine Abminderung des Chloridgehaltes auf etwa die Hälfte zu verzeichnen. In den folgenden Schichten bis etwa 5 cm lag dagegen eine deutliche Erhöhung des Chloridgehaltes vor. Insoweit zeigte auch das geänderte Adsorptionsmittel keine grundsätzlich anderen Ergebnisse als der zuvor verwendete Kalk. Ganz offensichtlich wird die Veränderung der Chloridkonzentration über den Betonquerschnitt nicht vom Adsorptionsmittel beeinflusst, sondern von Gesetzmäßigkeiten der Diffusion, insbesondere von Porengröße und deren Verteilung im Beton sowie vom Feuchtigkeitsgradienten über den Betonquerschnitt.

Nach den Ergebnissen der hier beschriebenen Versuche bestehen keine Aussichten, durch ein allgemein anwendbares Adsorptionsverfahren Chloride aus Bauwerksbeton zu entfernen, weil die geschilderten Einflußgrößen für den Erfolg dieser Maßnahmen nicht in der Charakteristik bestimmter Adsorptionsmittel oder Adsorptionsvorgänge, sondern in den Betoneigenschaften selbst und in den Feuchtigkeitsverhältnissen im Beton zu suchen sind.

#### 4. Zusammenfassung

Versuche zur Beurteilung des Adsorptionsvorganges verschiedener Adsorbentien gegenüber Chloriden aus wäßrigen Lösungen haben gezeigt, daß nur Anionenaustauscher eine nennenswerte Adsorption herbeiführen. Andere Adsorptionsmittel wie Kalkhydrat, Aktivkohle oder hydratisierter Zementstein zeigen nur eine geringe Adsorptionswirkung gegenüber Chloriden. Bei Zementen kommt eine Überlagerung der Adsorption durch chemische Bindung hinzu.

Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, um die Bindung der Chloride an unterschiedlich zusammengesetzten Zementen und deren Hydraten zu verfolgen. Dabei zeigte sich, daß in Abhängigkeit vom Aluminatgehalt bereits in kurzen Reaktionszeiträumen bis zu 30 Tagen deutliche Mengen von Chloriden in Zementen und auch an deren Hydraten gebunden werden können. Besonders das Bindevermögen der Zementhydrate ist von Bedeutung für die Praxis, weil in der Regel eine Chlorideinwirkung im Gebrauchszustand auf weitgehend hydratisierte Zemente erfolgt. Daß auch unter diesen Umständen Chloride gebunden werden können, sichert die bisher vorgetragenen Auffassungen über korrosionschemisch unwirksame Chloridgehalte [2] auch bei Einwirkung von Chloriden auf erhärtete Betone.

Zur Beurteilung der nach Brandfällen in größerem Umfange angewendeten Kalksanierung wurden Versuche an chloridhaltigen Betonprobekörpern durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß zwar in äußeren Betonzone eine Abminderung des ursprünglich vorhandenen Chloridgehaltes erreicht werden kann, daß diese Abminderung aber nicht durch entsprechende Mengen gebundener Chloride im Kalk zustande kommt. Untersuchungen über größere Tiefenbereiche im Betonquerschnitt bestätigen dagegen, daß durch die Kalkbehandlung nur eine Umverteilung des ursprünglichen Konzentrationsprofils in der Weise erfolgte, daß entsprechend einer Abminderung an der Oberfläche eine Konzentrationserhöhung im Inneren des Betons eintrat. Auch



bei Anwendung von aluminatreichem Portlandzementhydrat als Adsorptionsmittel, das gegenüber Kalk ein höheres Bindungsvermögen für Chloride besitzt, änderten sich diese Verhältnisse nicht.

Adsorptionsvorgänge sind Oberflächenreaktionen. Der erhärtete Zementstein stellt im Beton ein System von sehr hoher innerer Oberfläche dar. Es erscheint von vornherein schwierig, Adsorptionsmittel zu finden, die ihrerseits eine noch höhere Affinität gegenüber Chloriden besitzen. Die Aussichten, Sanierungen durch Adsorptions- oder Bindungsvorgänge für Chloride an der Oberfläche betroffener Bauwerke zu erreichen, sind daher gering. Die durchgeführten Versuche bestätigen dies. Offenbar ist die Veränderung der Chloridverteilung innerhalb eines Betonquerschnittes ein Vorgang, der im wesentlichen durch die innere Oberfläche des Betons selbst, seine Porenstruktur und durch die Feuchtigkeitsverhältnisse innerhalb dieses Systems bestimmt wird.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Deutscher Ausschuß für Stahlbeton  
Arbeitskreis Chlorideindringtiefe  
Vorläufige Richtlinie zur Bestimmung der Chlorid-  
verteilung in Beton und ergänzende Untersuchungen  
Fassung Juni 1982
  
- [2] Richartz, W.  
Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung  
Zement - Kalk - Gips  
22, 10, S. 447 - 456 (1969)
  
- [3] Frey, R., Weber, B.  
Zur Entfernung von in Betone eingedrungenen Chloriden  
mittels verschieden temperiertem Wasser  
tiz Fachberichte  
106, 6, S. 402 - 406 (1982)
  
- [4] Kupfer, H.  
Entfernung von Chlorid aus Beton durch Elektroosmose  
Forschungsvorhaben B I 5 - 80 O1 81-1/330-20  
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton 1980
  
- [5] Lowicki, C., Schuh, R., Reiter, C., Spalke, F.  
Die Kalksanierung  
Verfahren zur Sanierung chlorwasserstoffgasbeauf-  
schlagter Stahlbeton-Elemente  
schaden prisma  
6, 3, S. 37 - 41 (1977)
  
- [6] Bernhardt, H.  
Eindringverhalten von Chlorwasserstoff bzw.  
Calciumchlorid in Leichtbeton  
schaden prisma  
11, 3, S. 33 - 37 (1982)

- [7] Oehme, A., Bernhardt, H.  
Weiterentwicklung der Extraktionssanierung  
schaden prisma  
12, 2, S. 26 - 31 (1983)
  
- [8] Ruffert, G.  
Betonschäden durch PVC-Brände und ihre Sanierung  
Deutsche Bauzeitung  
5, S. 70 - 71 (1980)
  
- [9] Freundlich, H.  
Kapillarchemie, Bd. 1 und 2  
(Leipzig 1930, 1932)
  
- [10] Roberts, M.H.  
Effect of calcium chloride on the durability of  
pre-tensioned wire in prestressed concrete Magazine  
of Concrete Research  
14, S. 143 - 154 (1962)

## 5. Anhang

Tabellen und graphische Darstellungen

Tabelle 1: Ergebnisse der Adsorptionsversuche  
zu Abschnitt 2.1

Bezeichnung der NaCl-Lösung	A	B	C	D	E	F	G
Normalität ca.	1,0	0,5	0,3	0,2	0,1	0,05	0,025
Konzentration a Cl <sup>-</sup> /100 ml [mmol] nach Titration	101,4	51,24	29,49	20,14	9,77	4,62	2,43
Adsorption an Ionenaustauscher							
Menge Adsorbens ca. 10 g feucht entspricht trocken [g]	3,41	2,62	3,33	3,56	3,94	1,69	1,87
Lösungskonzentration c rück- titriert [mmol]	90,64	46,28	24,97	16,37	7,18	3,84	1,56
Adsorbierte Menge x [mmol]	10,76	4,96	4,52	3,77	2,59	0,77	0,87
Quotient $\frac{x}{m}$	3,16	1,89	1,36	1,06	0,72	0,46	0,47
Adsorption an Calciumhydroxid							
Menge Adsorbens [g]	15,23	15,14	15,03	12,49	15,07	15,31	15,18
Lösungskonzentration c rück- titriert [mmol]	98,56	48,76	27,64	18,77	9,23	4,54	2,43
Adsorbierte Menge x [mmol]	2,84	2,48	1,85	1,37	0,54	0,08	0,004
Quotient $\frac{x}{m}$	0,186	0,164	0,123	0,110	0,036	0,005	0,0003
Adsorption an Aktivkohle							
Menge Adsorbens [g]	11,38	7,00	11,91	9,89	11,25	8,75	11,87
Lösungskonzentration c rück- titriert [mmol]	100,0	50,12	28,18	19,25	9,32	4,27	2,29
Adsorbierte Menge x [mmol]	1,40	1,12	1,31	0,89	0,45	0,35	0,14
Quotient $\frac{x}{m}$	0,123	0,160	0,11	0,09	0,04	0,04	0,013

dazu Abb. 1 und 2

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Zemente  
zu Abschnitt 2.2

	Portlandzement weiß	Portlandzement HS C <sub>3</sub> A-frei	Portlandzement PZ 35 F
Glühverlust 1000 °C	2,55	2,59	0,89
Salzsäureunlösliches	0,18	0,51	0,32
Siliciumdioxid (SiO <sub>2</sub> )	21,78	19,86	20,82
Calciumoxid (CaO)	65,64	62,55	63,95
Magnesiumoxid (MgO)	0,56	2,34	1,52
Eisenoxid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,58	5,70	4,21
Titandioxid (TiO <sub>2</sub> )	0,08	0,12	0,07
Aluminiumoxid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,38	3,17	3,94
Sulfat (SO <sub>3</sub> )	2,28	2,26	2,93

Tabelle 3: Klinkerzusammensetzung der verwendeten Zemente  
berechnet nach Bogue  
zu Abschnitt 2.2

Mineral	Portlandzement weiß	Portlandzement HS C <sub>3</sub> A-frei	Portlandzement PZ 35 F
C <sub>3</sub> S	64,9	66,8	61,3
C <sub>2</sub> S	13,5	6,6	13,5
C <sub>3</sub> A	10,6	-	3,3
C <sub>4</sub> AF	1,8	15,1	12,8
C <sub>2</sub> F	-	1,3	-

Tabelle 4: Chloridbindung durch Portlandzemente und deren Hydrate  
[M.-% Chlorid/Zement]  
zu Abschnitt 2.2

Reaktions- zeit [Tage]	PZ 350 F		PZ weiß		PZ HS	
		hydratisiert		hydratisiert		hydratisiert
1	0,086	0,140	0,238	0,233	0,054	0,141
2	0,211	0,159	0,324	0,252	0,065	0,158
3	0,248	0,171	0,340	0,266	0,116	0,163
4	0,268	0,179	0,351	0,278	0,145	0,169
7	0,307	0,198	0,370	0,284	0,167	0,180
28	0,351	0,282	0,389	0,323	0,296	0,197

dazu Abb. 3

Tabelle 5: Chloridverteilung in der äußeren Zone des Versuchsbetons  
zu Abschnitt 3.2.1

Bezeichnung der Probe [% NaCl des Zementgewichtes]	1 %	2 %	4 %
errechneter Chloridgehalt im Beton [% Cl <sup>-</sup> des Betons]	0,07406	0,14813	0,29626
ermittelter Chloridgehalt in unterschiedlichen Tiefen [% Cl <sup>-</sup> des Betons]			
0 - 0,5 cm	0,1154	0,2222	0,3921
0,5 - 1,0 cm	0,1270	0,2002	0,3602
1,0 - 1,5 cm	0,0897	0,1604	0,2945
1,5 - 2,0 cm	0,0710	0,1422	0,2731
2,0 - 2,5 cm	0,0681	0,1225	0,2495
2,5 - 3,0 cm	0,0630	0,1128	0,2525

Tabelle 6: Chloridgehalt des Betons vor und nach fünfmaliger Kalkbehandlung  
zu Abschnitt 3.2.3

Schicht	Probe 1. % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl	vor Kalk- behandlung % Cl	nach Kalk- behandlung % Cl
0 - 0,5 cm	0,1154	0,0141	0,2222	0,0236	0,3921	0,0414
0,5 - 1,0 cm	0,1270	0,0337	0,2002	0,0898	0,3602	0,1294
1,0 - 1,5 cm	0,0897	0,0542	0,1604	0,1263	0,2945	0,2046
1,5 - 2,0 cm	0,0710	0,0585	0,1422	0,1380	0,2731	0,2176
2,0 - 2,5 cm	0,0681	0,0551	0,1225	0,1383	0,2495	0,2470
2,5 - 3,0 cm	0,0630	0,0621	0,1128	0,1407	0,2525	0,2583

dazu Abb. 4, 5 und 6

Tabelle 7: Abminderung des Chloridgehaltes  
nach fünfmaliger Kalkbehandlung [g]  
zu Abschnitt 3.2.3

Schicht	Probe 1 % NaCl 31,1 x 15 x 0,5 cm <sup>3</sup> $\rho = 2,0830$ 485,86 g	Probe 2 % NaCl 34 x 15 x 0,5 cm <sup>3</sup> $\rho = 2,1068$ 537,23 g	Probe 4 % NaCl 34,5 x 15 x 0,5 cm $\rho = 2,0792$ 537,99 g
0 - 0,5	0,56068	1,06694	1,88673
0,5 - 1,0	0,45331	0,59310	1,24168
1,0 - 1,5	0,17248	0,12732	0,48365
1,5 - 2,0	0,06073	0,02256	0,29858
2,0 - 2,5	0,06316	+) )	0,01345
2,5 - 3,0	0,00437	+) )	+) )
$\Sigma$	1,31473	1,80992	3,92409

+) Zunahme des Chloridgehaltes



Tabelle 8: Im Kalk aufgenommene Chloridmenge [M.-%]  
bezogen auf den getrockneten Kalk  
zu Abschnitt 3.2.4

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	% Cl <sup>-</sup> pro Auftrag					% Cl <sup>-</sup> Summe
	1	2	3	4	5	
1,0 %	0,0012	0,0026	0,0062	0,0024	0,0005	0,0129
2,0 %	0,0306	0,0105	0,0064	0,0033	0,0033	0,0541
4,0 %	0,0233	0,0113	0,0092	0,0049	0,0028	0,0515

Tabelle 9: Gesamte aufgenommene Chloridmenge im Kalk [g]  
zu Abschnitt 3.2.4

Auftrag Nr.	Probe 1 % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]
1	195,9	0,00235	208,8	0,06389	194,7	0,04537
2	163,3	0,00424	167,8	0,01762	207,1	0,02340
3	155,0	0,00961	181,8	0,01164	204,8	0,01884
4	189,1	0,00453	223,4	0,00737	244,7	0,01199
5	182,7	0,00091	217,6	0,00718	258,8	0,00725
Σ		0,03519		0,10770		0,10685

Tabelle 10: Gegenüberstellung

Abnahme des Chloridgehaltes im Beton  
gebundenes Chlorid im Kalk

zu Abschnitt 3.2.4

	Abnahme Chlorid- gehalt im Beton [g]	Aufnahme Chlorid im Kalk [g]
Probe 1 % NaCl	1,3147	0,0352
Probe 2 % NaCl	1,8099	0,1077
Probe 4 % NaCl	3,9241	0,1069

Tabelle 11: Kalkauftrag, Kalkmenge und behandelte Flächen

2. Versuchsreihe

zu Abschnitt 3.3.1

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	Auftrags- fläche cm <sup>2</sup>	Kalkmenge (trocken) pro Auftrag				
		1	2	3	4	5
1,0 %	35 x 15	210,6	166,4	225,9	176,4	198,9
2,0 %	35 x 15	215,5	193,3	200,8	213,9	205,2
4,0 %	35 x 15	224,0	183,6	211,0	199,8	233,7

Tabelle 12: Im Kalk aufgenommene Chloridmenge [M.-%]  
bezogen auf den getrockneten Kalk  
zu Abschnitt 3.3.1

Bezeichnung des Probekörpers % NaCl des Zementgewichtes	% Cl <sup>-</sup> pro Auftrag					% Cl <sup>-</sup> Summe
	1	2	3	4	5	
1,0 %	0,0013	0,0044	0,0040	-0,0010 <sup>*</sup>	-0,0029 <sup>*</sup>	0,0058
2,0 %	0,0102	0,0083	0,0093	-0,0033 <sup>*</sup>	-0,0029 <sup>*</sup>	0,0216
4,0 %	0,0229	0,0213	0,0193	0,0028	-0,0004 <sup>*</sup>	0,0667

\* Abminderung des Chloridgehaltes des Kalkes  
gegenüber dem Blindwert

Tabelle 13: Gesamte aufgenommene Chloridmenge im Kalk [g]  
2. Versuchsserie  
zu Abschnitt 3.3.1

Auftrag Nr.	Probe 1 % NaCl		Probe 2 % NaCl		Probe 4 % NaCl	
	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]	verwendete Kalkmenge [g]	aufgenommene Chloridmenge [g]
1	210,6	0,00274	215,5	0,02198	224,0	0,05130
2	166,4	0,00732	193,3	0,01604	183,6	0,03911
3	225,9	0,00904	200,8	0,01867	211,0	0,04072
4	176,4	-0,00176 <sup>*</sup>	213,9	-0,00706 <sup>*</sup>	199,8	0,00559
5	198,9	-0,00577 <sup>*</sup>	205,2	-0,00595 <sup>*</sup>	233,7	-0,00093 <sup>*</sup>

\* Abminderung des Chloridgehaltes des Kalkes  
gegenüber dem Blindwert

Tabelle 15: Chloridgehalt des Betons nach fünfmaliger  
Kalkbehandlung [M.-% Cl<sup>-</sup>]

2. Versuchsserie

zu Abschnitt 3.3.3

Schicht cm	Probe 1 % NaCl	Probe 2 % NaCl	Probe 4 % NaCl
0 - 1,1	0,0587	0,0890	0,1379
1,1 - 2,2	0,0806	0,1509	0,2761
2,2 - 3,3	0,0646	0,1370	0,2816
3,3 - 4,4	0,0672	0,1267	0,2672
4,4 - 5,5	0,0659	0,1271	0,2481
5,5 - 6,6	0,0592	0,1153	0,2401
6,6 - 7,7	0,0613	0,1208	0,2281
7,7 - 8,8	0,0616	0,1171	0,2480
8,8 - 10	0,0590	0,1391	0,2749

Tabelle 14: Chloridgehalt des Betons vor Kalkbehandlung [M.-%]  
Verteilung über den Gesamtquerschnitt

zu Abschnitt 3.3.3

Schicht [cm]	Probe 1 % NaCl	Probe 2 % NaCl	Probe 4 % NaCl
0 - 1,1	0,0854	0,1744	0,3063
1,1 - 2,2	0,0681	0,1326	0,2630
2,2 - 3,3	0,0665	0,1229	0,2343
3,3 - 4,4	0,0633	0,1197	0,2305
4,4 - 5,5	0,0599	0,1237	0,2174
5,5 - 6,6	0,0618	0,1167	0,2213
6,6 - 7,7	0,0595	0,1242	0,2215
7,7 - 8,8	0,0624	0,1221	0,2453
8,8 - Rest	0,0656	0,1327	0,2592

Tabelle 16: Oberflächenbehandlung mit Zementhydrat (PZ weiß)

Zementhydratmenge, Auftragsflächen, gebundene Chloridmenge  
zu Abschnitt 3.4.1

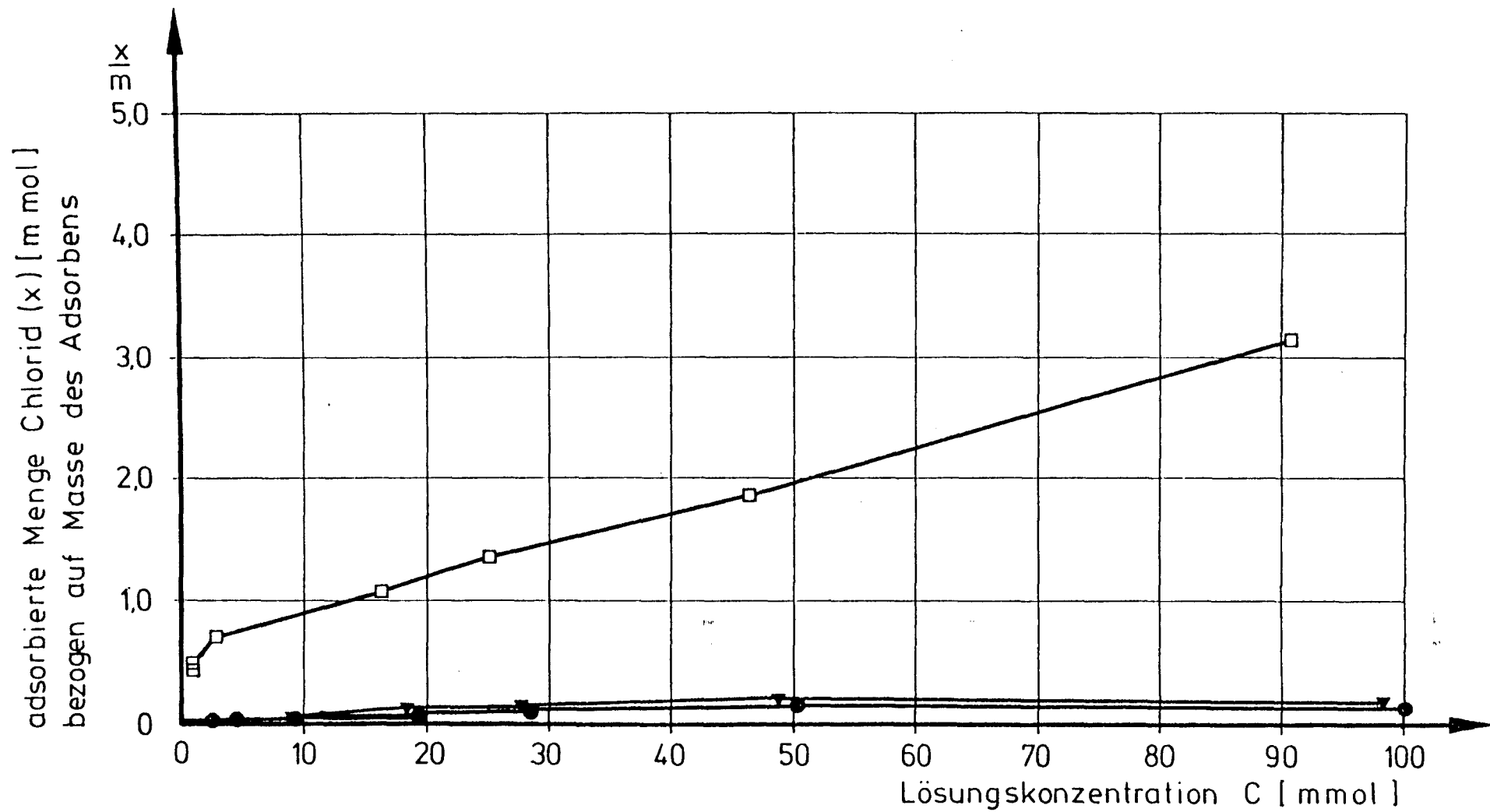
	Arbeitsgang				
	1	2	3	4	5
Auftragsfläche	15 x 35 cm <sup>2</sup>				
Zementhydrat (trocken) pro Auftrag [g]	194,4	195,0	209,6	198,2	201,6
gebundene Chloridmenge [M.-%]	0,0244	0,0065	0,0046	0,0032	0,0011
gebundene Chloridmenge [g]	0,04743	0,01268	0,00964	0,00634	0,00222
					Σ 0,07831 g Cl

Tabelle 17: Chloridgehalt des Betons vor und nach fünfmaliger

Behandlung mit Zementhydrat  
zu Abschnitt 3.4.2

Schicht [cm]	Gew.-% Cl <sup>-</sup>	
	nach Kalkbehandlung	vor Kalkbehandlung
0 - 1,1	0,2984	0,6000
1,1 - 2,2	0,5680	0,5730
2,2 - 3,3	0,5712	0,4616
3,3 - 4,4	0,5002	0,4435
4,4 - 5,5	0,4574	0,4423
5,5 - 6,6	0,4610	0,4679
6,6 - 7,7	0,4655	0,4509
7,7 - 8,8	0,5472	0,5341

dazu Abb. 10



Adsorptionsisothermen für Chloride aus wässrigen Lösungen

Adsorbentien    □—□ Ionenaustauscher  
 ▼—▼ Calciumhydroxid  
 ●—● Aktivkohle

Abb.1

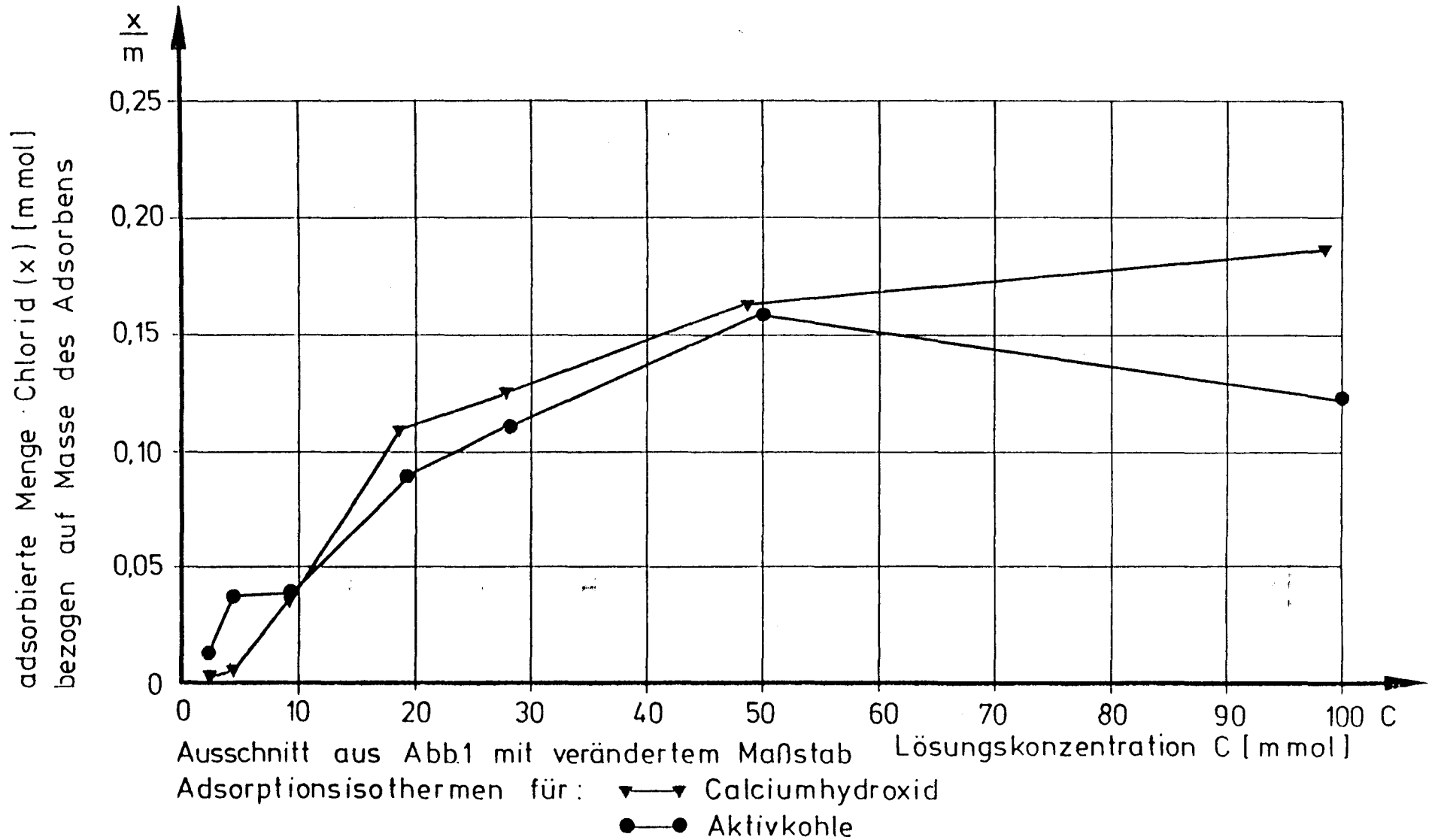
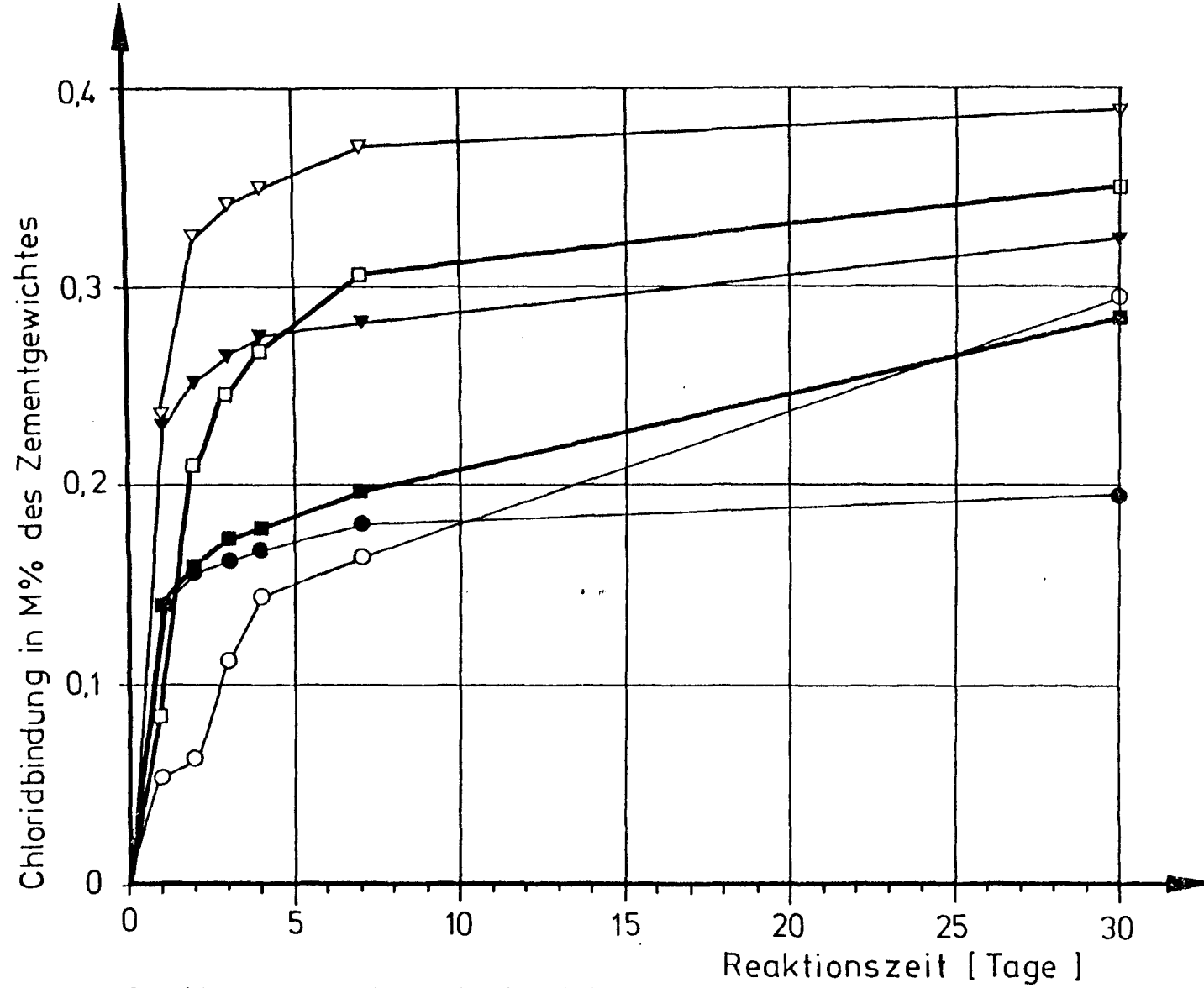


Abb. 2



Portlandzement  
 PZ 35 F   
 PZ weiß   
 PZ HS

Abb. 3



M-%  $\text{Cl}^-$  / Beton



Abb. 4 : Chloridgehalt der Grenzzone vor und nach Kalkbehandlung

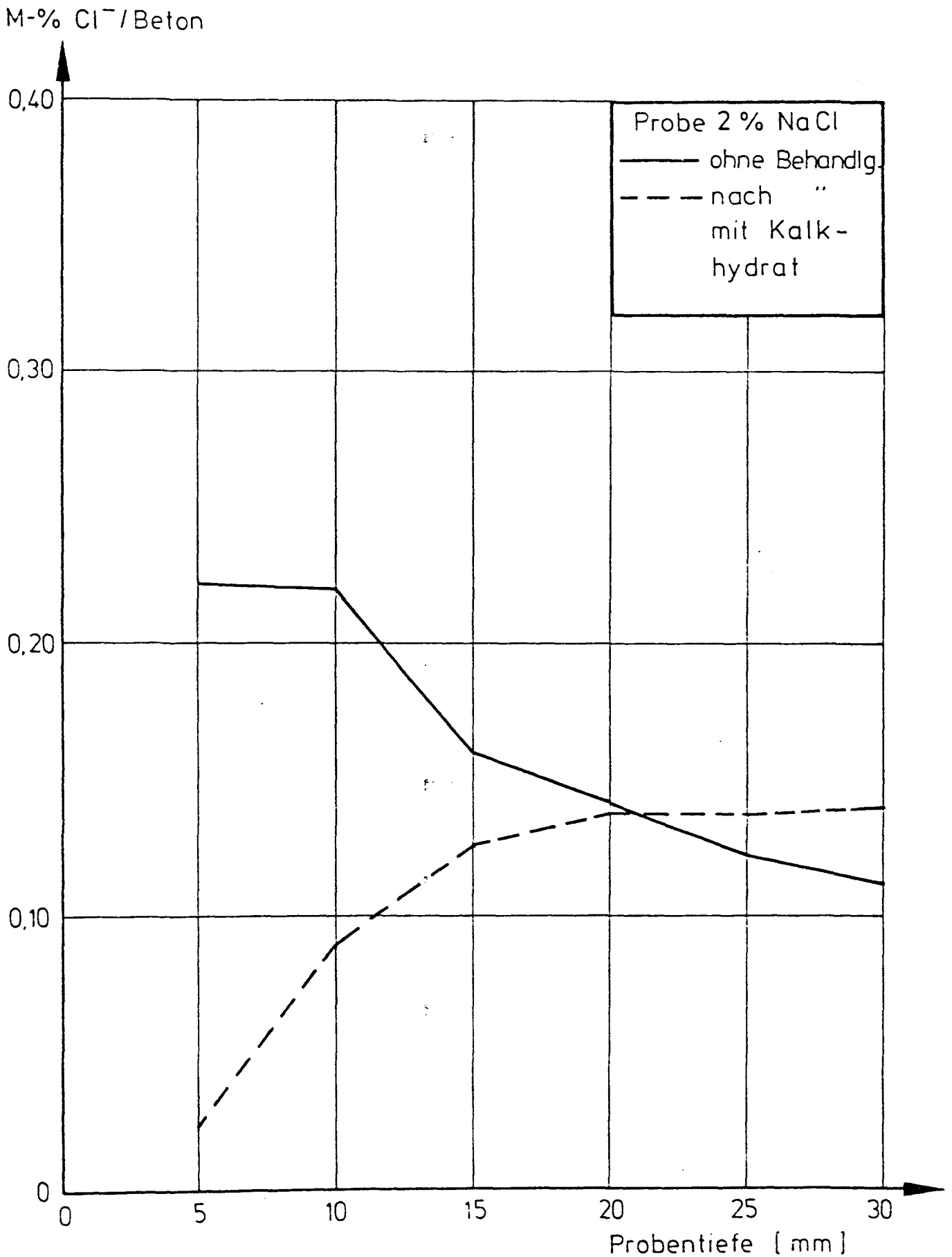


Abb. 5 : Chloridgehalt der Grenzzone vor und nach Kalkbehandlung

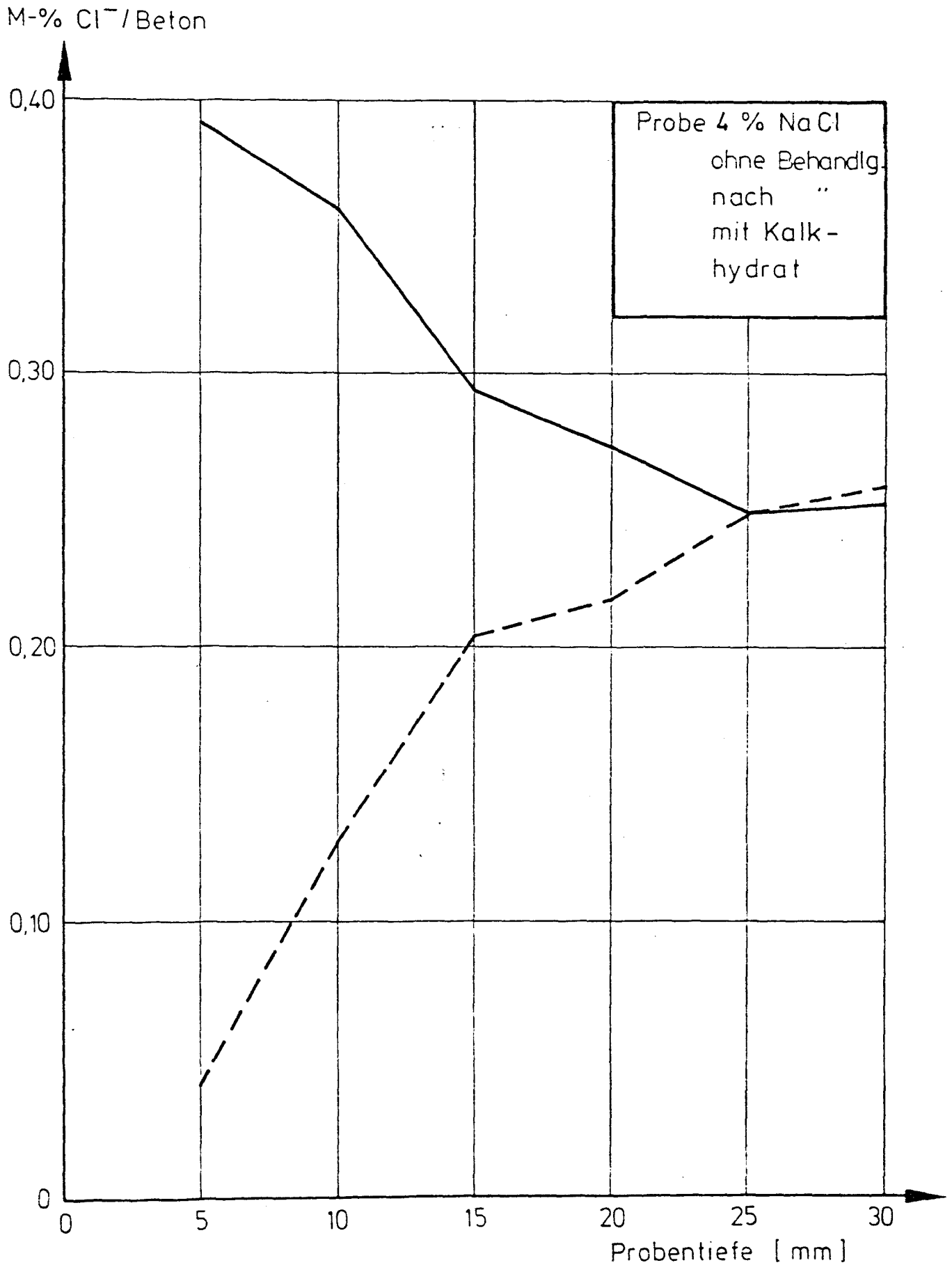


Abb. 6: Chloridgehalt der Grenzzone vor und nach Kalkbehandlung

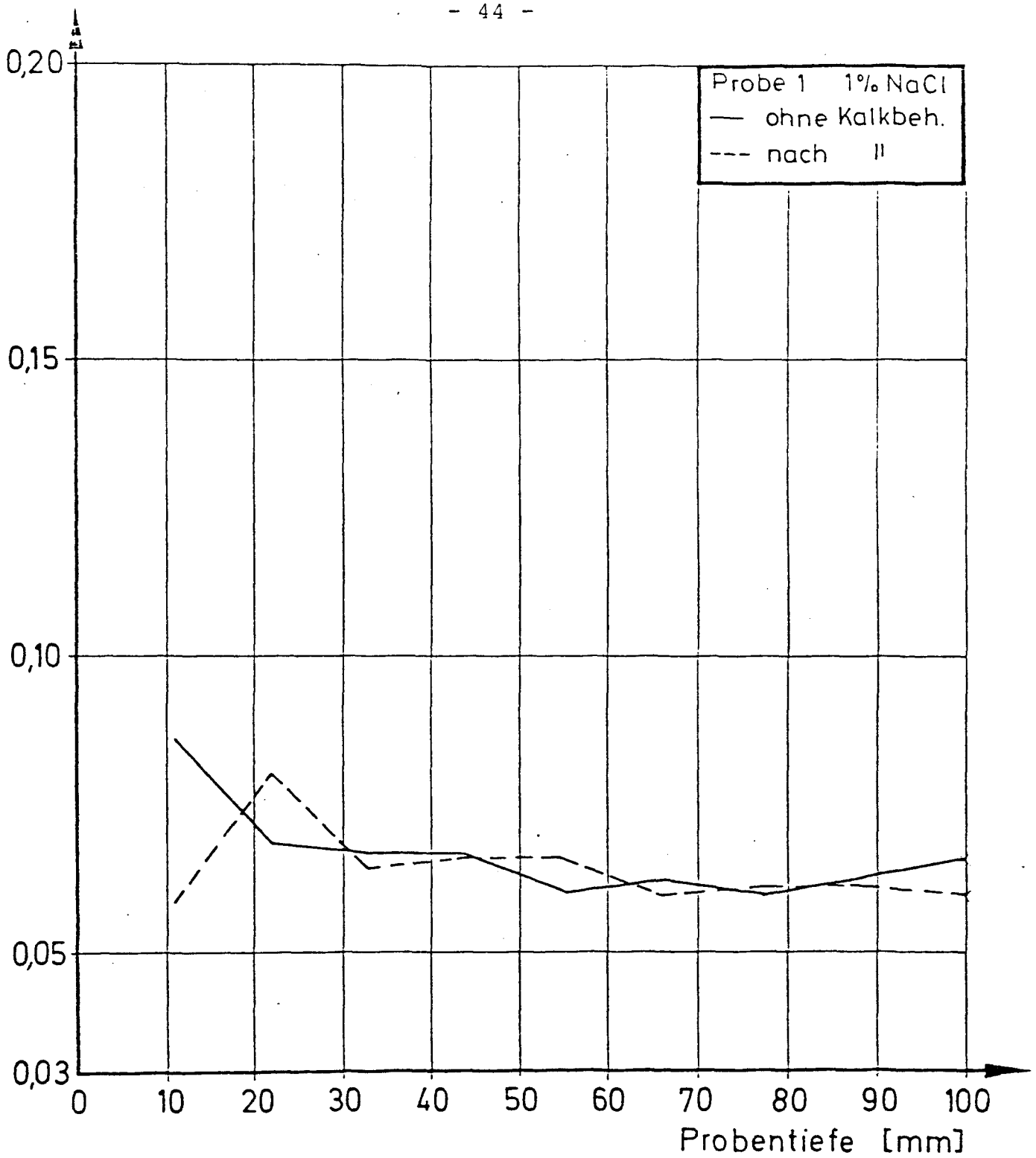


Abb. 7: Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

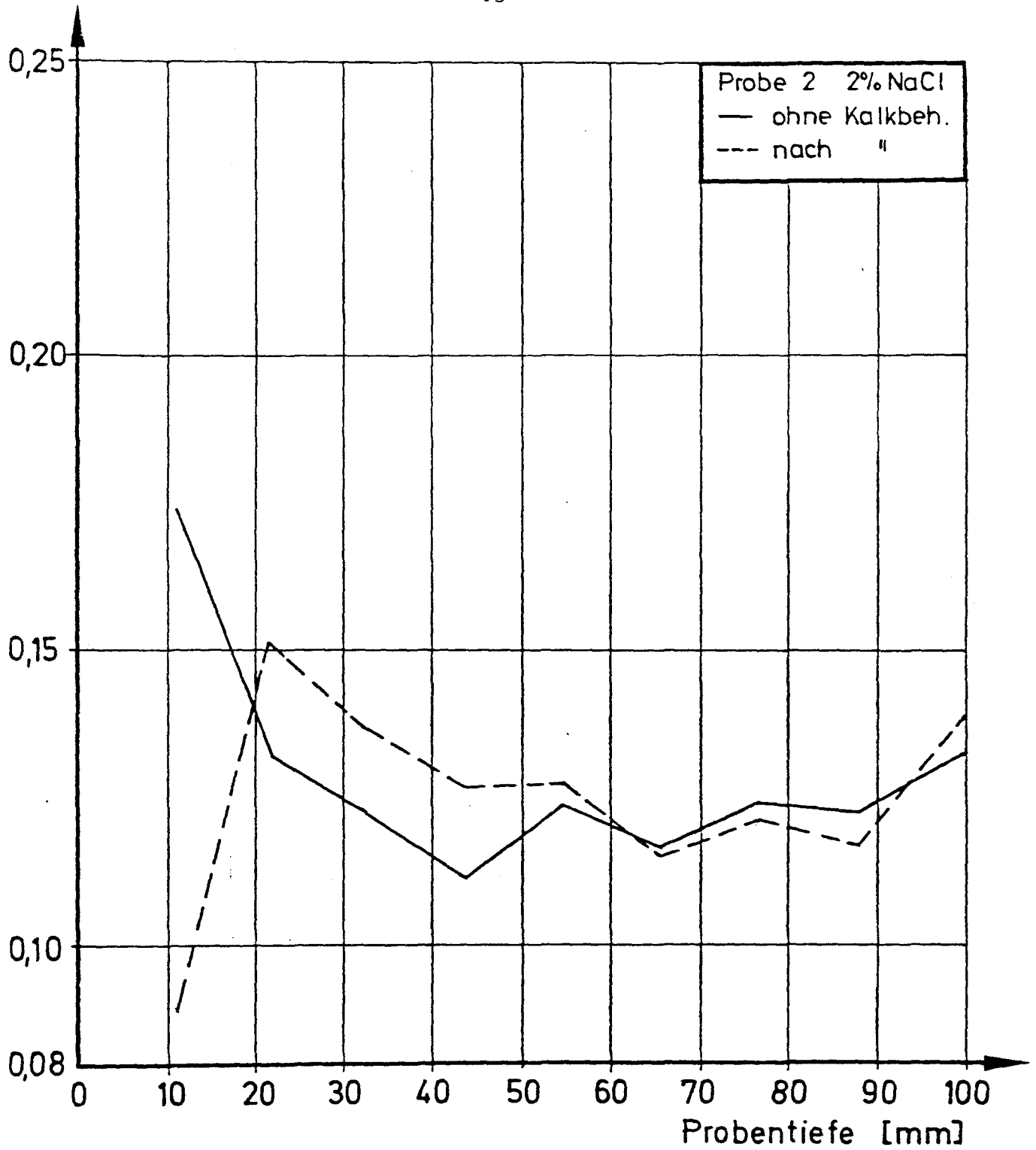


Abb.8: Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

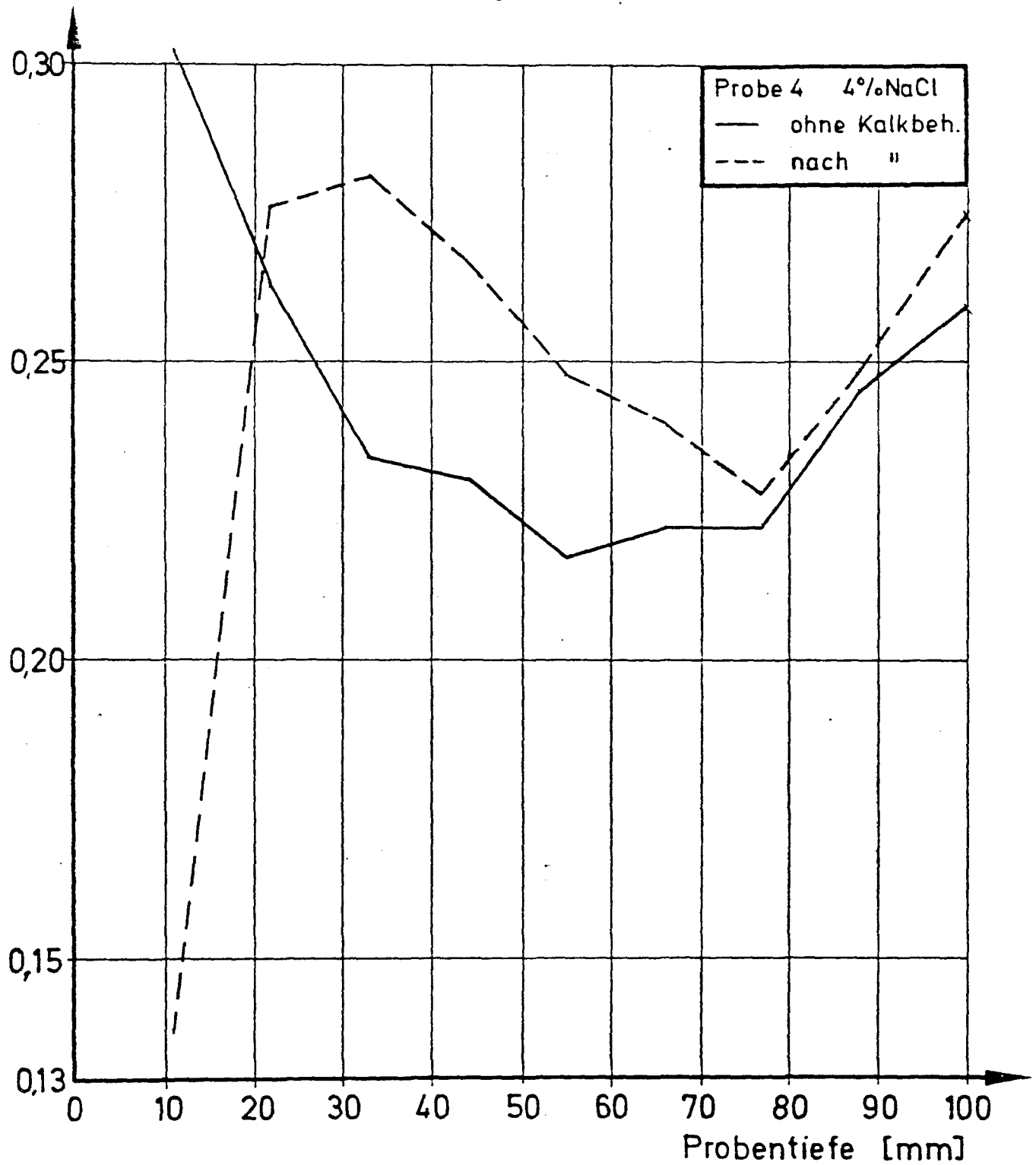


Abb.9: Chloridverteilung vor und nach Kalkbehandlung

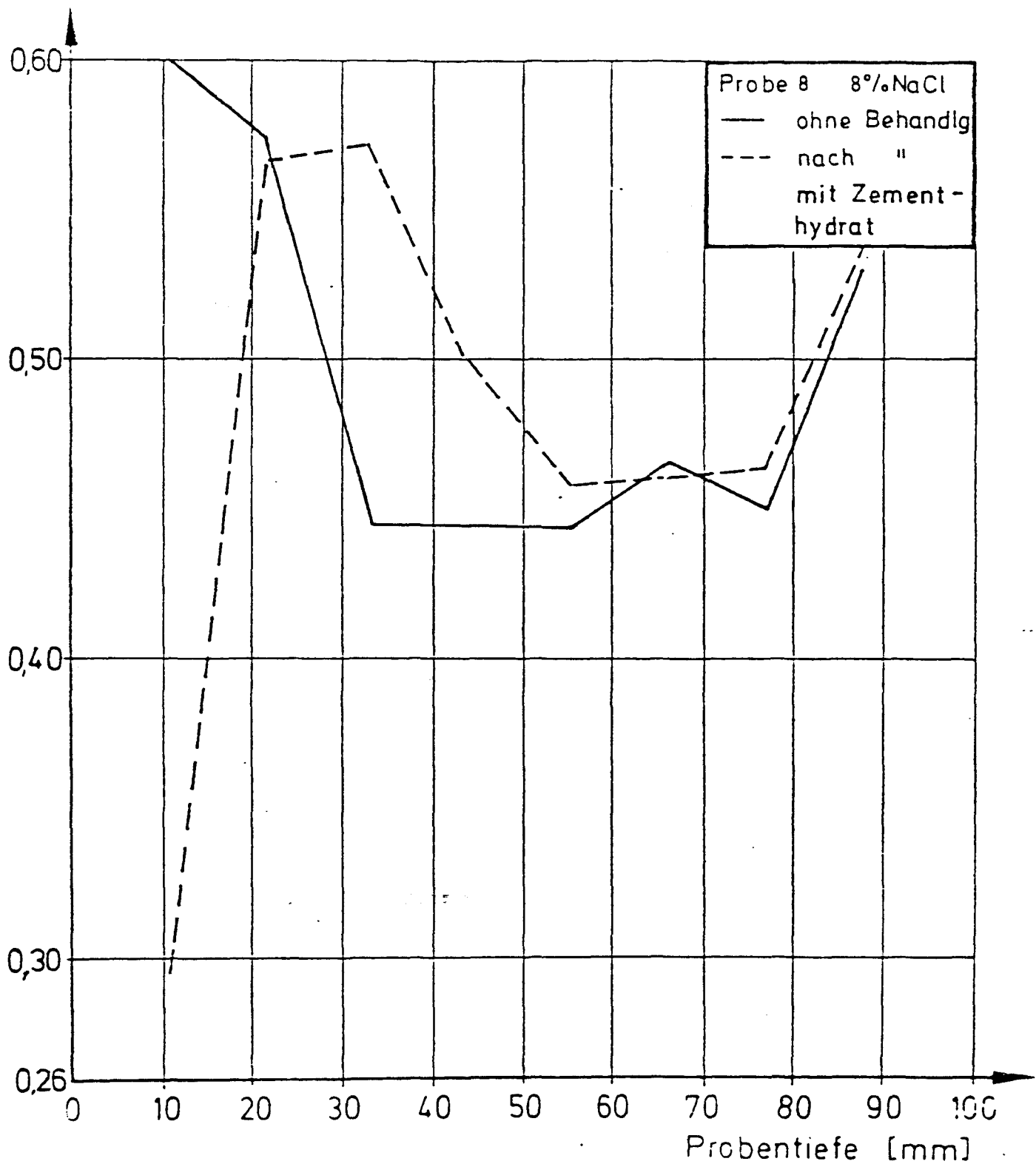


Abb.10: Chloridverteilung vor und nach  
Behandlung mit Zementhydrat (PZ weiß)

DBB0R: 442 ✓

02. März 1987

30 - 0167/001 21/06/2016